

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-146693

(43)Date of publication of application : 21.06.1991

(51)Int.Cl.

C25D 5/30

C25D 3/12

C25D 3/22

(21)Application number : 01-282295

(71)Applicant : SKY ALUM CO LTD

(22)Date of filing : 30.10.1989

(72)Inventor : KOBAYASHI MICHIO
KOBAYASHI TOSHIKI
SAITO MASAJI
HIROMAE YOSHITAKA

(54) SURFACE-TREATED ALUMINUM SHEET HAVING SUPERIOR WELDABILITY AND TREATABILITY WITH ZINC PHOSPHATE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a surface-treated Al sheet having superior weldability and treatability with zinc phosphate by forming an Ni plating layer on the surface of an Al sheet and a Zn or Zn alloy plating layer on the Ni plating layer.

CONSTITUTION: The surface of an Al sheet is degreased and chemically plated to form an Ni plating layer as a first layer. The pref. thickness of the Ni plating layer is $0.1 < 5 \text{ g/m}^2$ Ni. A Zn or Zn alloy plating layer as a second layer is then formed on the Ni plating layer by electroplating. The pref. thickness of the Zn or Zn alloy plating layer is $0.1 < 1 \text{ g/m}^2$ Zn or Zn alloy. A surface-treated Al sheet having superior treatability with zinc phosphate as well as superior continuous weldability in resistance spot welding, forming a coating film having satisfactory adhesion, ensuring sufficient corrosion resistance and suitable for an automobile body, etc., is obtd.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-146693

⑬ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)6月21日

C 25 D 5/30
3/12
3/22

1 0 1
1 0 1

7325-4K
6686-4K
6686-4K

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全6頁)

⑮ 発明の名称 溶接性とリン酸亜鉛処理性に優れた表面処理アルミニウム板

⑯ 特 願 平1-282295

⑰ 出 願 平1(1989)10月30日

⑱ 発 明 者 小 林 美 智 男 東京都中央区日本橋室町4丁目3番18号 スカイアルミニウム株式会社内

⑱ 発 明 者 小 林 敏 明 東京都中央区日本橋室町4丁目3番18号 スカイアルミニウム株式会社内

⑱ 発 明 者 斉 藤 正 次 東京都中央区日本橋室町4丁目3番18号 スカイアルミニウム株式会社内

⑱ 発 明 者 広 前 義 孝 東京都中央区日本橋室町4丁目3番18号 スカイアルミニウム株式会社内

⑲ 出 願 人 スカイアルミニウム株式会社 東京都中央区日本橋室町4丁目3番18号

⑳ 代 理 人 弁理士 豊田 武久

明 細 書

産業上の利用分野

1. 発明の名称

溶接性とリン酸亜鉛処理性に優れた表面処理アルミニウム板

2. 特許請求の範囲

(1) アルミニウム板の表面に第1層としてNiメッキ層が形成され、そのNiメッキ層上に第2層としてZnもしくはZn合金メッキ層が形成されていることを特徴とする溶接性とリン酸亜鉛処理性に優れた表面処理アルミニウム板。

(2) 前記Niメッキ層の厚みがNi付着量にして0.1g/㎡以上、5g/㎡未満である請求項1に記載の溶接性とリン酸亜鉛処理性に優れた表面処理アルミニウム板。

(3) 前記ZnもしくはZn合金メッキ層の厚みが、ZnもしくはZn合金の付着量にして0.1g/㎡以上、1g/㎡未満である請求項1に記載の溶接性とリン酸亜鉛処理性に優れた表面処理アルミニウム板。

3. 発明の詳細な説明

この発明は自動車のボデー等に使用される表面処理アルミニウム板に関し、特に抵抗スポット溶接およびリン酸亜鉛処理を施して使用される用途に好適な表面処理アルミニウム板に関するものである。

従 来 の 技 術

従来、自動車のボデーには鋼板が使用されるのが通常であった。この種の自動車ボデー用鋼板としては、普通鋼板、高張力鋼板のほか、亜鉛メッキ鋼板や合金化亜鉛メッキ鋼板などの表面処理鋼板が使用されている。これらのうち、亜鉛メッキ鋼板や合金化亜鉛メッキ鋼板などの表面処理鋼板は、耐食性が優れていることから、特に耐食性が要求される部位あるいは車種などに推奨される。

このような鋼板を用いた自動車のボデーの組立て製造ラインにおいては、ボデー用鋼板をプレス加工等により所定の形状に成形して各ボデーパーツとした後、各ボデーパーツを組立てるとともに抵抗溶接によりスポット溶接し、その後、組立て

られたボデーに対して脱脂処理を施してから、鋼板と塗膜との密着性向上および耐食性向上を目的として、一種の化成処理であるリン酸亜鉛処理を施し、その後電着塗装および通常のスプレー塗装を行なうのが一般的である。

一方、最近では自動車の燃費向上のための車体軽量化を主目的として、アルミニウム板を自動車のボデーに使用することが多くなっている。この場合、自動車のボデー全体をアルミニウム化することは未だ稀であり、一般には鋼板とアルミニウム板とを併用するのが通常である。このような鋼板とアルミニウム板とを併用して自動車ボデーの組立て製造を行なうためには、前述の鋼板のみの場合と同じラインを用いることが要望されている。すなわち、成形した鋼板からなるボデーパーツと成形したアルミニウム板からなるボデーパーツを組立てて抵抗溶接によりスポット溶接し、ボデーを作成した後、そのボデー全体に対して脱脂処理を施してからリン酸亜鉛処理を施し、その後電着塗装やスプレー塗装を行なうことが望まれる。こ

板を用いている場合は、300～500点程度の連続スポット溶接を行なうたびにラインを停止させて溶接棒の研磨や交換を行なわなければならない、生産性が著しく阻害される問題がある。

また第2に、アルミニウム板と鋼板とを併用して前述の現行の組立て製造ラインで自動車ボデーを製造する場合、アルミニウム板からなるパーツにも鋼板からなるパーツと同時に、塗装前にリン酸亜鉛処理が施されることになるが、アルミニウム板はリン酸亜鉛処理性が悪いため、次のような問題がある。

すなわち、アルミニウム板にリン酸亜鉛処理を施した場合、アルミニウム板表面にリン酸亜鉛皮膜が十分に生成されないばかりでなく、アルミニウム板表面が溶解して、リン酸亜鉛処理浴中に Al^{3+} イオンが溶出してしまう。そのため、前述のように自動車用ボデーとして一体化した鋼板とアルミニウム板に同時にリン酸亜鉛処理する際には、アルミニウム板から溶出した Al^{3+} イオンによって鋼板表面へのリン酸亜鉛皮膜の生成も阻害されて

のようにすれば、鋼板とアルミニウム板とを併用する場合でも新たに別の組立て製造ラインを新設しなくて済み、しかも工程の連続性も保たれるから、製造コスト面で有利となる。

発明が解決しようとする課題

前述のようにアルミニウム板を自動車ボデーのパーツに用い、鋼板からなるパーツと併用して現行の自動車ボデーの組立て製造ラインで自動車ボデーを製造する場合、次のような問題がある。

すなわち、先ず第1には、アルミニウム板の溶接性、特に抵抗スポット溶接における連続溶接性が鋼板と比較して劣ることである。既に述べたように自動車ボデーの組立て製造ラインでは、成形した各パーツを組立てて抵抗スポット溶接により接合するが、アルミニウム板表面には緻密な酸化皮膜が生成されるため、鋼板の場合にはスポット溶接の連続打点数にして1000点以上は確実に連続スポット溶接が可能であるのに対し、アルミニウム板の場合は300～500点程度しか連続スポット溶接することができない。そのためアルミニウム

しまい、その結果鋼板に十分な耐食性および塗膜の十分な密着性が得られなくなってしまう問題が生じる。またアルミニウム板自体についても、リン酸亜鉛処理皮膜がほとんど形成されないため、塗膜の密着性および塗装後の耐食性が十分に得られず、塗装後の板に糸錆が発生しやすくなる問題がある。もちろん従来からアルミニウム板の塗装前処理として適用されているクロメート処理を適用すれば、アルミニウム板には良好な塗膜の密着性および塗装後の耐食性が与えられるが、鋼板にはリン酸亜鉛処理ほどの効果が得られず、そのため前述のような鋼板パーツとアルミニウム板とを併用したラインでの塗装前の化成処理としては適用できない。

以上のような抵抗スポット溶接性の問題、およびリン酸亜鉛処理性の問題のうち、後者のリン酸亜鉛処理性の問題の解決に関しては、既に特開昭61-157693号において、リン酸塩処理性に優れたアルミニウム板を製造する方法が提案されている。この提案の方法は、予めアルミニウム

の表面にZnメッキ層、Zn合金メッキ層もしくはFe合金メッキ層のいずれかを1g/㎡以上の付着量で形成しておくものであり、このようにZnメッキ層等を形成しておくことによって、後のリン酸亜鉛処理時にアルミニウム板からA⁺イオンが浴中へ溶出せず、そのためアルミニウム板と鋼板とを併用したボデーに対してリン酸亜鉛処理を施す場合でも鋼板に充分にリン酸亜鉛皮膜を生成することができ、しかもアルミニウム板自体の表面にもリン酸亜鉛皮膜を生成することができる。とされている。

しかしながら前述のような特開昭61-157693号の提案の方法を実際に適用しようとする場合、次のような問題がある。すなわち、アルミニウムやアルミニウム合金の表面に電気メッキを施すことは、他の金属に電気メッキを施す場合と比較して格段に困難であり、前記提案の公報中に示されているような通常の硫酸塩浴中でアルミニウム板に電気メッキを施しただけの場合は、密着性の極めて劣るメッキ皮膜しか生成されない。そ

を施しておくことにより、前述の目的を達成できることを見出し、この発明をなすに至った。

具体的には、この発明の表面処理アルミニウム板は、アルミニウム板の表面に第1層としてNiメッキ層が形成され、そのNiメッキ層上に第2層としてZnもしくはZn合金メッキ層が形成されていることを特徴とするものである。

ここで、第1層であるNiメッキ層の厚みは、Niメッキ付着量にして0.1g/㎡以上、5g/㎡未満が適当である。また第2層であるZnもしくはZn合金メッキ層の厚みは、メッキ付着量にして0.1g/㎡以上、1g/㎡未満が適当である。

作 用

この発明の表面処理アルミニウム板においては、アルミニウム板の表面に先ず第1層としてNiメッキ層が形成されている。このNiメッキ層は、抵抗スポット溶接における連続溶接性を向上させる役割を果たす。すなわちアルミニウム板の表面素地のままでは既に述べたように緻密な酸化皮膜が生成されるため、抵抗スポット溶接における連

の密着性の程度の低さは、セロテープでも簡単に皮膜が剥離してしまうほどである。そのため特に成形前にメッキを施しておくプレコート板の場合には、成形加工時等においてメッキ皮膜が破れ、そのため前述のような自動車ボデーの組立て製造ラインでは、リン酸亜鉛処理時にそのメッキ皮膜が破れた部分からA⁺イオンが溶出してしまう。すなわち、折角リン酸亜鉛処理性向上のためにZnメッキ層等のメッキ層を形成しておいても、実際にはメッキ層の密着性の低さのためにリン酸亜鉛処理性を改善することは困難であった。

この発明は以上の事情を背景としてなされたもので、抵抗スポット溶接における連続溶接性が優れると同時にリン酸亜鉛処理性に優れる表面処理アルミニウム板を提供することを目的とするものである。

課題を解決するための手段

本発明者等は前述の問題を解決するべく鋭意実験・検討を重ねた結果、アルミニウム板表面にNiメッキとZnメッキもしくはZn合金メッキ

を施しておくことにより、前述の目的を達成できることを見出し、この発明をなすに至った。

ここで、Niメッキ層の厚みが0.1g/㎡未満ではNiメッキ層にピンホールが多くなって下地のアルミニウム板表面が露出するため、連続溶接性の十分な向上が図られない。一方、5g/㎡以上となれば、それ以上の連続抵抗溶接性の向上が期待できなくなっていたずらにコストアップを招くだけであり、また同時に電食などによる耐食性の劣化を招くおそれがある。したがってNiメッキ層の厚みは0.1g/㎡以上、5g/㎡未満が好ましい。

一方、上述のようなNiメッキ層単独では塗装下地処理として行なわれているリン酸亜鉛処理性が良好ではないから、この発明の表面処理アルミニウム板ではNiメッキ層の上に第2層（最表面層）としてZnメッキ層もしくはZn合金メッキ

層を形成しておく。このように最表面層をZnメッキ層もしくはZn合金メッキ層としておくことによって、リン酸亜鉛処理性は著しく良好となる。なおこのZnもしくはZn合金からなるメッキ層は下地のNiメッキ層との密着性も良好である。

ここで、最表面層のZnメッキ層もしくはZn合金メッキ層の厚みが $0.1\text{g}/\text{m}^2$ 未満ではリン酸亜鉛処理性が十分に良好とならず、リン酸亜鉛処理皮膜が不均一となって、リン酸亜鉛処理皮膜上に形成される塗膜との十分な密着性が得られなくなるとともに、十分な耐食性も得られなくなるおそれがある。一方 $1\text{g}/\text{m}^2$ 以上となれば、それ以上リン酸亜鉛処理性は向上せず、コストアップを招くとともに、連続溶接性が低下するおそれがある。したがってZnメッキ層もしくはZn合金メッキ層の厚みは $0.1\text{g}/\text{m}^2$ 以上、 $1\text{g}/\text{m}^2$ 未満が望ましい。

以上のように、アルミニウム板の表面に第1層としてNiメッキ層を、さらにその上に第2層(最表面層)としてZnもしくはZn合金メッキ

層を形成しておくことによって抵抗スポット溶接における良好な連続溶接性が得られると同時に、塗装の下地処理としてのリン酸亜鉛処理性が良好となる。ここで、リン酸亜鉛処理性が良好となることは、塗膜の密着性、塗装後の耐食性(耐糸錆性)が良好となることを意味する。またここで、第1層のNiメッキ層とアルミニウム板表面との密着性は良好であり、また第2層のZnもしくはZn合金メッキ層と第1層であるNiメッキ層との密着性も良好であるから、メッキ層全体としてその密着性は高く、そのためプレコート板として成形加工を施してもメッキ層が剥離したりするおそれが少なく、そのためリン酸亜鉛処理時にメッキ層が剥離した部分でアルミニウム板素地からAlイオンが浴中に溶出することを十分に防止でき、したがって成形加工を施してからリン酸亜鉛処理を施す場合も、その処理性が優れていると言える。

なおこの発明において、Zn合金メッキとしては、Zn-Fe合金メッキ、Zn-Co合金メッキ、

Zn-Ni合金メッキ等を用いることができる。

またNiメッキ層、ZnもしくはZn合金メッキ層を形成する手段としては、化学メッキ、電気メッキ、蒸着メッキのいずれを用いても良い。一方、基板となるアルミニウム板の成分組成は特に限定されず、純アルミニウムのほか各種のアルミニウム合金を用いることができ、例えば自動車ボディに使用されるAl-Mg系合金(JIS 5000番系合金)、Al-Mg-Si系合金(JIS 6000番系合金)等を用いることができる。

実施例

[実施例1]

Al-4.5wt%Mg合金を用い、常法にしたがって鋳造、均熱処理、熱間圧延、冷間圧延、焼鈍を行ない、板厚 1.0mm のアルミニウム板を製造した。このアルミニウム板にアルカリ溶液を用いて脱脂処理した後、浴組成が塩化ニッケル $80\text{g}/\text{l}$ 、フッ化水素酸(48%) $10\text{ml}/\text{l}$ で浴温 50°C の化学ニッケルメッキ浴中に浸漬して、化学メッキによ

り $0.5\text{g}/\text{m}^2$ のNiメッキ層を生成させた。次いで浴組成が硫酸亜鉛 $250\text{g}/\text{l}$ 、硫酸ナトリウム $30\text{g}/\text{l}$ 、ホウ酸 $15\text{g}/\text{l}$ の電気亜鉛メッキ浴にて、電流密度 $20\text{A}/\text{dm}^2$ で電気亜鉛メッキを施し、 $0.8\text{g}/\text{m}^2$ のZnメッキ層を生成させた。

このようにしてNiメッキとZnメッキとの2層メッキを施したアルミニウム板について、その一部は抵抗スポット溶接における溶接性試験に供し、他の部分は常法にしたがってリン酸亜鉛処理を施してから、電着塗装およびスプレー塗装を行なった後、糸錆性試験に供した。

なおここで溶接性は、溶接電流 30A 、3サイクル、加圧力 $300\text{kg}/\text{チップ}$ の条件にて抵抗スポット溶接を連続的に行ない、溶接後の引張剪断荷重 $250\text{kg}/\text{点}$ を基準とし、引張剪断荷重が基準値まで低下するに至るまでの打点数で評価した。一方糸錆性はASTM D2083に基いた試験を行ない、糸錆の長さで評価した。

[実施例2]

実施例1と同様にして製造したアルミニウム板

にアルカリ溶液を用いて脱脂処理を施した後、浴組成が硫酸ニッケル 300 g / l、ホウ酸 30 g / l の電気ニッケルメッキ浴を用いて、電流密度 5 A / dm² にて電気ニッケルメッキを施し、2.0 g / dm² の Ni メッキ層を生成させた。次いで真空度 10⁻⁴ Torr において真空蒸着法により金属亜鉛を蒸着させ、0.3 g / dm² の亜鉛メッキ層を形成した。

このようにして得られた 2 層メッキアルミニウム板を、実施例 1 と同じ条件で抵抗スポット溶接における溶接性試験と糸鋸性試験に供した。

[実施例 3]

実施例 1 と同様にして製造したアルミニウム板にアルカリ溶液を用いて脱脂処理を施した後、浴組成が硫酸ニッケル 300 g / l、塩化ニッケル 45 g / l、ホウ酸 30 g / l の電気ニッケルメッキ浴を用いて電流密度 20 A / dm² にて電気ニッケルメッキを施し、1 g / dm² の Ni メッキ層を生成させた。次いで浴組成が硫酸亜鉛 350 g / l、塩化ナトリウム 15 g / l、ホウ酸 22 g / l の電気亜鉛メッキ浴を用いて、電流密度 20 A / dm² にて電気亜鉛メ

組成が硫酸亜鉛 350 g / l、硫酸アンモニウム 30 g / l の電気亜鉛メッキ浴を用いて電流密度 20 A / dm² にて電気亜鉛メッキを施し、1 g / dm² の Zn メッキ層を生成させた。

このようにして得られた Zn メッキ層のみからなる単層メッキアルミニウム板について、実施例 1 と同じ条件で溶接性試験および糸鋸性試験を行った。

[比較例 3]

実施例 1 と同様にして得られたアルミニウム板にアルカリ溶液を用いて脱脂処理を施した後、特にメッキ処理を行なうことなく、実施例 1 と同じ条件で溶接性試験および糸鋸性試験を行なった。

以上の実施例 1～3、比較例 1～3 による溶接性試験結果および糸鋸性試験結果を第 1 表に示す。

キを施し、0.5 g / dm² の Zn メッキ層を生成させた。

このようにして得られた 2 層メッキアルミニウム板を、実施例 1 と同じ条件で溶接性試験と糸鋸性試験に供した。

[比較例 1]

実施例 1 と同様にして製造したアルミニウム板にアルカリ溶液を用いて脱脂処理を施した後、浴組成が硫酸ニッケル 300 g / l、塩化ニッケル 45 g / l、ホウ酸 30 g / l の電気ニッケルメッキ浴を用いて、電流密度 10 A / dm² にて電気ニッケルメッキを施し、2 g / dm² の Ni メッキ層を生成させた。

このようにして得られた Ni メッキ層のみからなる単層メッキアルミニウム板について、実施例 1 と同じ条件で溶接性試験および糸鋸性試験を行った。

[比較例 2]

実施例 1 と同様にして製造したアルミニウム板にアルカリ溶液を用いて脱脂処理を施した後、浴

第 1 表

区 分	溶接性 (打点数:点)	糸鋸性 (糸鋸長さ:mm)
実施例 1	1200	0.8 ~ 1.2
実施例 2	1350	1.1 ~ 1.6
実施例 3	1250	1.0 ~ 1.4
比較例 1	1400	3.2 ~ 4.0
比較例 2	700	1.0 ~ 1.5
比較例 3	200	3.0 ~ 3.8

第 1 表から明らかなように、第 1 層として Ni メッキ層、第 2 層として Zn メッキ層が形成されたこの発明の実施例 1～3 の表面処理アルミニウム板は、いずれも抵抗スポット溶接における溶接性(連続溶接性)が優れており、しかもリン酸亜鉛処理を施して電着塗装およびスプレー塗装を行なった後の糸鋸性にも優れている。ここで、塗装後の糸鋸性が良好であることは、リン酸亜鉛処理性が良好であって塗装の下地皮膜としてのリン酸

亜鉛処理皮膜が均一かつ健全に形成されていることを意味する。

これに対しNiメッキのみによる比較例1の単層メッキアルミニウム板では、溶接性は良好であるが、糸鋸性に劣ること、すなわちリン酸亜鉛処理性に劣ることが明らかである。一方Znメッキのみによる比較例2の単層メッキアルミニウム板では、糸鋸性(リン酸亜鉛処理性)は良好であるが、溶接性に劣ることが明らかである。

発明の効果

この発明の表面処理アルミニウム板は、基板であるアルミニウム板表面の第1層としてNiメッキ層が、またそのNiメッキ層上の第2層としてZnもしくはZn合金メッキ層が形成された2層メッキ構造からなるものであるため、抵抗スポット溶接における連続溶接性が優れると同時に、リン酸亜鉛処理性にも優れている。したがってこの発明の表面処理アルミニウム板を用いれば、抵抗スポット溶接工程において溶接棒の研磨や交換の頻度を従来よりも格段に少なくして、ラインの連

続操業時間を従来よりも大幅に延長することができ、またリン酸亜鉛処理によって均一かつ健全なリン酸亜鉛処理皮膜を生成させることができるため、塗膜との密着性、塗装後の耐食性が優れ、特に塗装後の糸鋸の発生を従来よりも格段に少なくすることができる。そしてまた特に鋼板からなるパーツとアルミニウム板からなるパーツを組立てた自動車ボデー等に対して同時にリン酸亜鉛処理を施す場合でも、リン酸亜鉛処理浴にA⁺イオンが溶出しないため、鋼板に対してもリン酸亜鉛処理皮膜の生成が阻害されることなく、鋼板表面に均一かつ健全なリン酸亜鉛処理皮膜を生成させることができるから、鋼板の部分についても充分な塗膜の密着性、塗装後の良好な耐食性を確保することができる。

出願人 スカイアルミニウム株式会社

代理人 弁理士 豊田 武久

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.